

O EFEITO DE MINERALIZADORES, INTRODUZIDOS NOS ESPAÇOS ENTRE CAMADAS ESTRUTURAIS DE CAULINITES, NO DESENVOLVIMENTO DAS METAFASES E DAS FASES DE ALTA TEMPERATURA

Celso de S. F. Gomes *

RESUMO — Põe-se em evidência o efeito de mineralizadores tais como: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, quando fixados nas superfícies externas e internas de caulinite, na antecipação da nucleação e do crescimento das metafases e das fases estáveis de alta temperatura. A intercalação com hidrazina permitiu a abertura das camadas estruturais da caulinite.

ABSTRACT — *The effect of mineralizers, intercalated in the kaolinite structure, on the high temperature metaphases and phases. The effect of mineralisers such as: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, fixed both in the external and in the internal surfaces of kaolinite crystals appears to be very effective on the anticipation of both nucleation and growth of the high temperature metaphases and phases. Hydrazine hydrate intercalation has been used for the opening up of kaolinite structural layers.*

1. INTRODUÇÃO

Numerosos estudos têm sido realizados desde há cerca de 100 anos sobre as metafases e fases estáveis de alta temperatura desenvolvidas durante a queima de caulinites. Todavia, tais estudos têm proporcionado interpretações que nalguns aspectos permanecem ainda controversas. Alguns desses estudos reconhecem que a pureza e a perfeição estrutural da caulinite influenciam, para determinadas temperaturas, a natureza e os teores das metafases e fases estáveis de alta temperatura.

Os trabalhos que temos realizado, evidenciam também a grande variabilidade cristaloquímica existente entre as caulinites. Portanto, é recomendável que quaisquer estudos sobre reacções térmicas da caulinite tenham em conta a caracterização cristaloquímica das caulinites a qual deverá compreender a avaliação da dimensão média do grão, distribuição dimensional do grão, determinação no mínimo da ordem-desordem estrutural global e identificação dos tipos de defeitos estruturais potencialmente

mais determinantes, devendo ainda ter-se em conta a natureza e teores das impurezas associadas.

O efeito de mineralizadores na temperatura, na velocidade e nos produtos das reacções térmicas de caulinites, tem sido tratado por vários investigadores. Porém, nunca foi considerado o efeito dos mineralizadores quando introduzidos nos espaços entre camadas estruturais dos cristais de caulinite, mas tão só quando adsorvidos nas superfícies exteriores dos cristais.

Há que referir que a literatura existente é muito confusa quanto à eficácia dos mineralizadores e ao mecanismo dos processos de mineralização. Mas, dela pode deduzir-se que o mineralizador é um composto químico que promove ou antecipa ou acelera uma reacção química, ou por catálise ou por reacção química ou ainda por acção fundente ou de fluxo.

a) *Acção catalítica* — quando o mineralizador permanece inalterado, porque não reage: Li_2O ; CaO ; MgO .

b) *Acção reactiva* — quando o mineralizador partici-

* Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, 3800 AVEIRO

pa das reacções e entra nos respectivos produtos:
LiF (LiAlSiO₄ - eucryptite; LiAlSi₄O₁₀ - petalite;
LiAlSi₂O₆ - βespodumena); CaF₂.

- c) *Acção fundente* — quando o mineralizador proporciona a formação duma fase líquida: V₂O₅;

Ca (NO₃)₂; Mg (NO₃)₂; NH₄. VO₃.

Admite-se que alguns mineralizadores mais do que um mecanismo possa contribuir para a sua acção mineralizadora.

2. OBJECTIVO E JUSTIFICAÇÃO DO ESTUDO

Os produtos cerâmicos à base de argilas cauliníticas ou de caulinos devem, em grande medida, as características desejáveis de dureza, translucência, resistência mecânica e resistência química, ao desenvolvimento de cristais de mulite (fase estável de alta temperatura) durante a cozedura ou queima. Aquelas propriedades são condicionadas pelo número, forma, dimensão e textura dos cristais da mulite. A alta temperatura, 1200-1500°C, paralelamente à formação e crescimento de cristais aciculares ou prismáticos de mulite, desenvolve-se uma fase vítrea que promove a sinterização e também certas propriedades (Fig. 1).

Hoje em dia, dados os custos elevados da energia, importa que as características desejadas e satisfatórias dos produtos cerâmicos possam ser conseguidos com poupança de energia. É por isso que, nos últimos anos, com o emprego de mineralizadores ou aditivos químicos adequados, se tem procurado acelerar a nucleação e o crescimento dos cristais de mulite.

Todavia, a literatura que existe sobre este assunto, refere apenas o papel de diversos mineralizadores, nos estados sólido e líquido, quando adicionados ou misturados com caulinite. Será natural porém que, o efeito dos mineralizadores seja mais eficiente ou pelo menos se faça sentir mais rapidamente em todas as reacções térmicas da caulinite, caso eles sejam introduzidos nos espaços entre camadas estruturais. A eventual constatação deste efeito é um dos objectivos do presente trabalho.

A caulinite é um mineral componente importante de matérias primas tais como: caulino, «ball clay», «fire

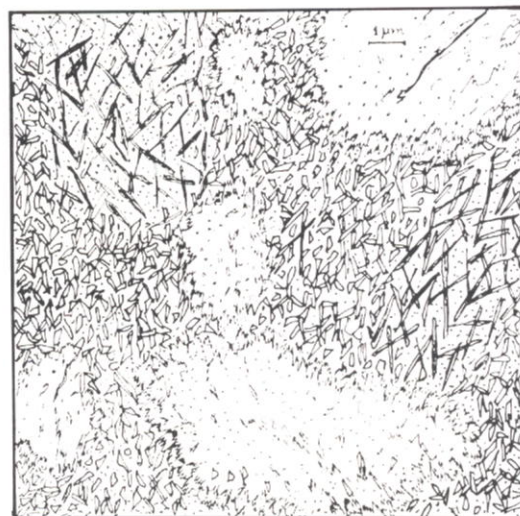


Fig. 1 — Microestrutura dum corpo cerâmico (porcelana) queimado a 1 400 °C.

Mulite secundária em forma de agulhas, desenvolvida em regiões onde o feldspato presente proporcionou a formação duma fase líquida.

Mulite primária em forma de pequenas lamelas ou pequenos cristais prismáticos, desenvolvida em regiões ricas em caulinite.

As regiões sem ou com raros cristais de mulite têm por base os cristais de quartzo. Nos bordos destes cristais, muito fraturados, desenvolve-se cristobalite. Esta desenvolve-se também na matriz caulinítica.

clay», bauxite argilosa, etc. muito utilizadas no fabrico de cerâmicos: porcelanas (quadro I), faianças (azulejo e mosaico) e de refractários.

QUADRO I

TIPOS DE PORCELANAS	Caulino	Feldspato	Quartzo
Porcelana branda	30-40	25-40	30-40
Porcelana fina			
(Louça de mesa)	40-60	18-30	12-35
Porcelana artística	40-50	22-40	20-32
Porcelana sanitária	25-40	30-36	24-45
Porcelana química-técnica	60-68	17-30	10-15
Porcelana eléctrica	40-45	20-28	22-40

3. CRISTALOQUÍMICA DA CAULINITE

3.1. Hábito, forma e dimensão dos cristais

Os cristais de caulinite têm hábito tabular, com relação diâmetro médio/espessura variável mas que, para grão com d.e.e. < 1 μm se situa entre 20/1 e 10/1 (Fig. 2).

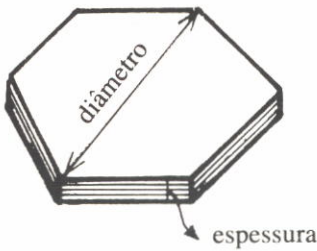
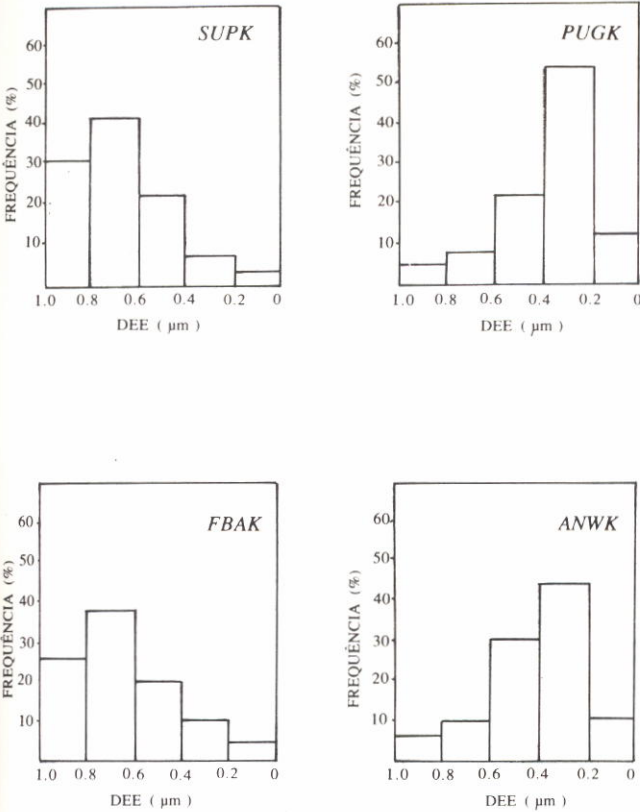


Fig. 2 — Relação diâmetro/espessura num cristal de caulinite.

Os limites dos cristais podem ser bem definidos, proporcionando formas regulares (pseudo-hexagonais) ou mais ou menos irregulares. A melhor ou pior definição da forma dos cristais não constitui índice de cristalinidade ou organização estrutural.

Quanto à dimensão, os cristais de caulinite têm d.e.e. que normalmente não excede 5 μm e que regra geral é ≈ 1 μm. Num determinado separado granulométrico, como é o caso do separado com d.e.e. < 1 μm, a distribuição da dimensão do grão pode ser mais ou menos uniforme (Fig. 3).

Fig. 3 — Distribuição dimensional de grão na fracção ≤ 1 μm de caulinites.



3.2. Composição química da caulinite

O quadro II apresenta os resultados das análises químicas dos separados granulométricos < 1 μm de caulinites residuais e sedimentares com variável grau de ordem-desordem (O-D) estrutural, utilizadas neste trabalho.

Os pequenos desvios que as análises revelam relativamente à composição química teórica da caulinite (quadro III), devem-se quer a impurezas minerais associadas (quartzo, mica, anatase, etc.) quer a substituições atômicas isomórficas (Al³⁺ por Fe²⁺, Fe³⁺ ou Mg). A substituição isomórfica é responsável pela propriedade denominada capacidade de troca catiónica (CTC) mais desenvolvida nas caulinites com organização estrutural menos perfeita (Quadro IV).

3.3. Estrutura cristalina da caulinite

A caulinite é um filossilicato de tipo 1:1 em que cada camada estrutural é constituída por uma folha tetraédrica de tetraedros SiO₄ e por uma folha octaédrica de octaedros Al₂(OH)₄. A espessura da camada estrutural é de 7,15 Å aproximadamente e a ligação entre as camadas estruturais adjacentes é estabelecida essencialmente por ligações hidrogénio entre átomos de oxigénio e de hidrogénio de grupos OH de planos atômicos justapostos. Os grupos OH, como a Fig. 4 revela, situam-se ou no plano

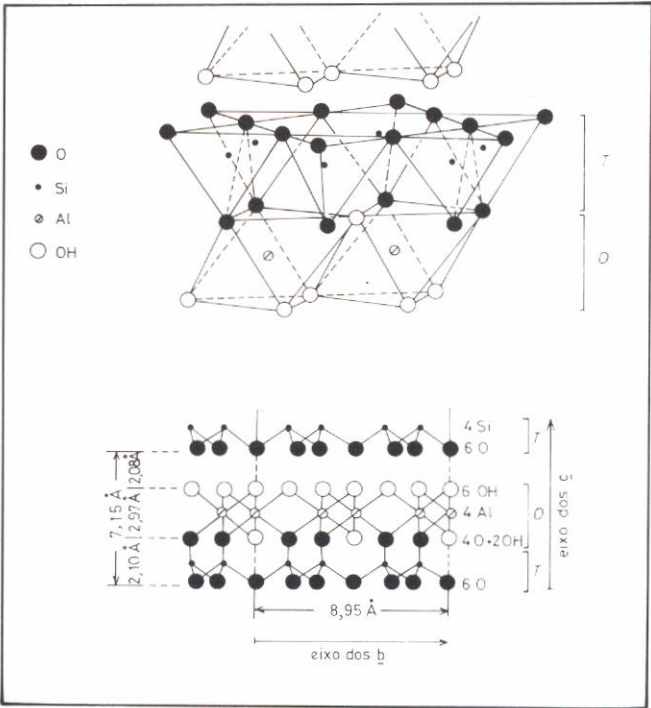


Fig. 4 — Representação esquemática da estrutura cristalina da caulinite

atômico interior comum às duas folhas estruturais tetraédrica e octaédrica (OH internos) ou no plano atômico exterior da folha octaédrica (OH externos).

QUADRO II

Caulinite St. Austell Inglaterra (SUPK) <1µm		Caulinite Fonte Branca Alvarães (FBAK) <1µm	Caulinite Pugu D Tanzania (PUDK) <1µm	Caulinite Chasqueira Alvarães (CHAK) <1µm	Caulinite Andorinha Cantanhede (ANWK) <1µm
SiO ₂	46,77	46,35	45,55	47,20	45,35
Al ₂ O ₃	39,25	38,90	38,48	38,35	38,68
FeO + Fe ₂ O ₃	0,18	0,28	0,48	0,41	0,36
TiO ₂	0,90	0,20	1,34	0,45	1,65
MgO	0,11	0,05	0,11	0,20	0,22
CaO	0,08	0,25	0,13	0,32	0,71
K ₂ O	0,17	0,26	0,11	0,48	0,15
Na ₂ O	0,90	0,18	0,14	0,27	0,22
H ₂ O	13,85	13,75	13,65	13,58	13,62
TOTAL	100,29	100,22	99,99	100,26	99,92
Grau de 0-D estrutural Índice de Hinckley					
	1,04	1,01	0	0	0,55

QUADRO III

COMPOSIÇÃO QUÍMICA TEÓRICA DA CAULINITE		
SiO ₂ - 46,3%		
Al ₂ O ₃ - 39,8%	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	} por (1/2 célula unitária)
	ou	
H ₂ O ⁺ - 13,9%	Al ₂ O ₃ . 2SiO ₂ . 2H ₂ O	

QUADRO IV

CAPACIDADE DE TROCA CATIONICA DA CAULINITE	
Caulinite St Austell - Inglaterra	3,8 meq/100g
Caulinite Fonte Branca - Alvarães	4,3 meq/100g
Caulinite Pugu D - Tanzânia	6,9 meq/100g
Caulinite Chasqueira - Alvarães	6,1 meq/100g
Caulinite Andorinha - Cantanhede	4,9 meq/100g

A estrutura da caulinite tem simetria triclinica (politipo IT) enquanto que a diquite e a nacrite têm simetria monoclinica (politipos 2M).

O quadro V compara os parâmetros estruturais da caulinite, da diquite e da nacrite. Todos estes politipos

são dioctaédricos porque na folha octaédrica só 2/3 das posições catiónicas coordenadas estão preenchidas por Al, mas a distribuição das posições ocupadas ou das posições omissas é diferente na caulinite e na diquite (Fig. 5).

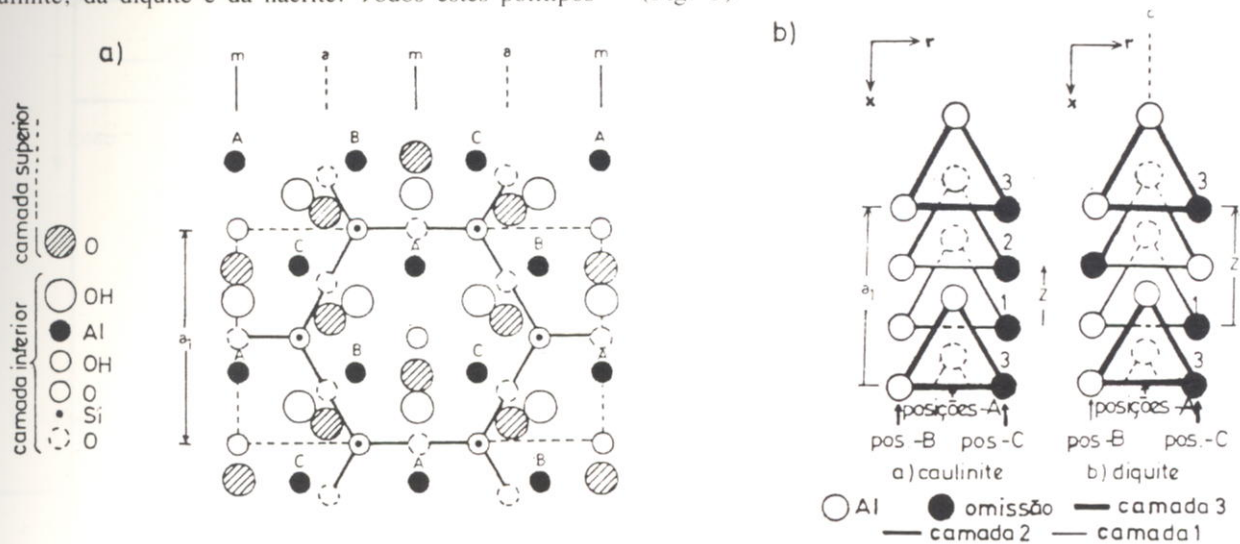


Fig. 5 - a) — projecção normal a (001) da camada estrutural não distorcida constitutiva dos politipos do sub-grupo de caulinite, mostrando as posições octaédricas A, B e C (só duas ocupadas por cátions).

b) — projecção normal a (001) de porções equivalentes das folhas octaédricas de três camadas estruturais sucessivas (designadas por 1, 2 e 3) das estruturas da caulinite e diquite, mostrando a distribuição de cátions e omissões nas posições octaédricas (A, B e C).

Como todos os cristais reais, os cristais de caulinite contêm defeitos estruturais, de tipo e número variável com as ocorrências naturais.

O quadro VI contém uma sistemática dos defeitos estruturais mais comuns, aparecendo em *itálico> aqueles que a evidência experimental considera como principais condicionantes da capacidade de intercalação de certas moléculas orgânicas e inorgânicas.*

Existem índices, numéricos ou não, retirados da aplicação de várias técnicas analíticas (por ex: ATD, ATG, DRX, EAIV) que revelam, caracterizam e quantificam os defeitos estruturais. Um desses índices, quiçá o mais usado, é o índice de cristalinidade de Hinckley, que dá indicação do grau de imperfeição global dos cristais de caulinite (Fig. 6).

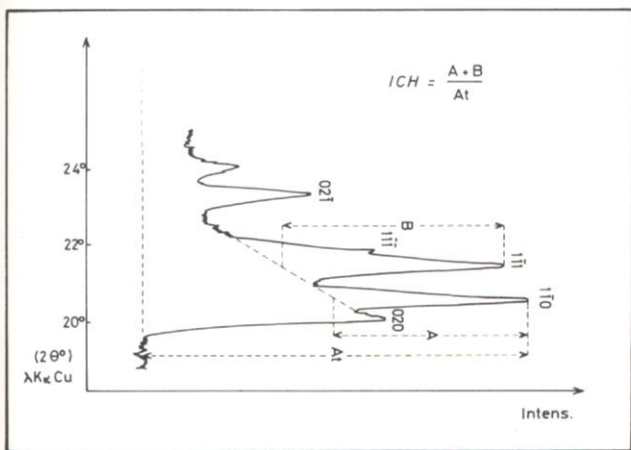


Fig. 6 — Representação esquemática mostrando o cálculo do índice de cristalinidade global de Hinckley aplicado a caulinites.

4. METAFASES

4.1. Introdução

A formação das metafasas dos filossilicatos argilosos em geral e dos politipos da caulinite em particular está ainda longe de se encontrar devidamente entendida e estabelecida.

As reacções térmicas da caulinite vêm sendo estudadas desde há cerca de cem anos e, não obstante, o interesse por elas persiste ainda.

Subsistem de facto, vários problemas relativamente a estas reacções mas, o mais controverso diz respeito à natureza da metafase ou metafasas que se desenvolvem no intervalo de temperaturas 900-1000°C, onde os registos de ATD revelam a 1.^a reacção exotérmica (Fig. 7).

Até recentemente, a origem desta reacção cujo desenvolvimento tinha por base a composição química $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ e a estrutura não cristalina da metacaulinite (a 1.^a metafase desenvolvida durante o tratamento térmico da caulinite), foi atribuída conforme os investigadores, a vários efeitos tais como:

- cristalização de $\gamma-Al_2O_3$ estruturalmente defeituosa
- cristalização de SiO_2 (quartzo β)
- formação de espinela Al-Si estruturalmente defeituosa
- nucleação de mulite

No entanto, também no que respeita à reacção endotérmica que conduz à formação de metacaulinite e à natureza desta, existem questões ainda discutíveis, merecendo por isso a nossa primeira atenção.

QUADRO V

Parâmetros Estruturais	Caulinite	Diquite	Nacrite
a	5,14 Å	5,15 Å	8,908 Å
b	8,93 Å	8,94 Å	5,146 Å
c	7,37 Å	14,736 Å	15,697 Å
α	91° 8'	90°	90°
β	104° 5'	103° 35'	113° 42'
γ	90°	90°	90°

Quadro V — Parâmetros estruturais da caulinite, da diquite e da nacrite obtidos por DRX.

QUADRO VI

I. DEFEITOS PONTUAIS INTRÍNSECOS ÀS CAMADAS ESTRUTURAIS

1. *Substituições atômicas isomórficas*
2. Distribuição espacial aleatória das substituições atômicas isomórficas.
3. *Distribuição espacial aleatória das omissões do Al octaédrico*
4. Distribuição espacial aleatória das cargas eléctricas

II. DEFEITOS NO EMPILHAMENTO DAS CAMADAS ESTRUTURAIS

1. *Deslocamentos aleatórios, rotacionais e translacionais entre camadas individuais ou grupos de camadas estruturais*
2. Deformação mecânica ou distorção das camadas estruturais.
3. *Crescimento incompleto das folhas e camadas estruturais*
4. *Interstratificações*

III. DEFEITOS NOS ESPAÇOS ENTRE CAMADAS ESTRUTURAIS

1. *Catiões intercalares*
2. *Relíquias ou resíduos de camadas estruturais estranhas*
3. *Água intercalar*
4. «Intergrades»

Quadro VI - Sistemática dos defeitos estruturais da caulinite

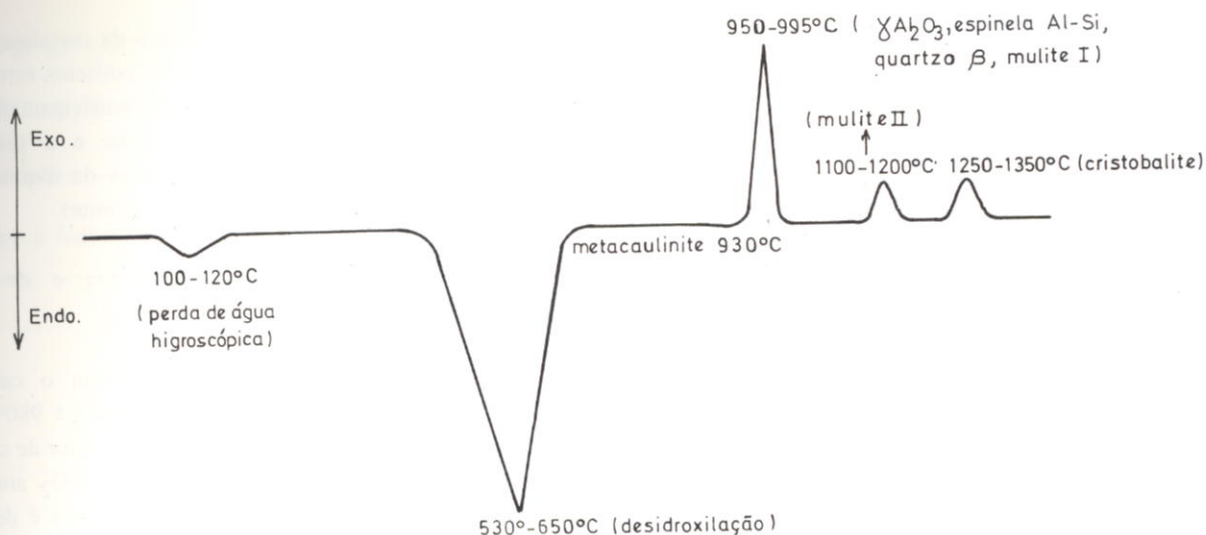


Fig. 7 — Curva de análise térmica diferencial (ATD) das caulinites.

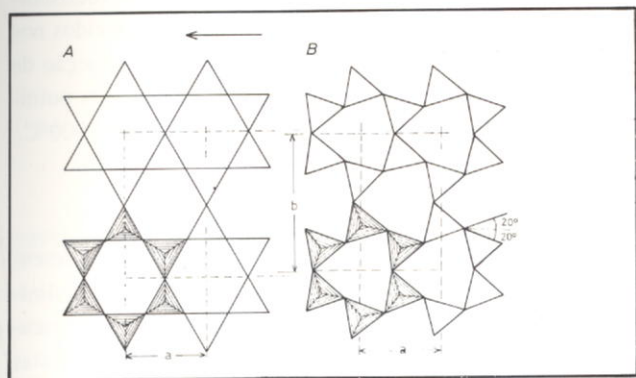


Fig. 8 — Modificação de simetria na caulinite com a desidroxilação;

A — metacaulinite (700°); $b=9,145 \text{ \AA}$
B — caulinite; $b=8,95 \text{ \AA}$

4.2. Metacaulinite

A estrutura da folha tetraédrica da caulinite é menos afectada pela desidroxilação que ocorre entre 530-650°C do que a estrutura da folha octaédrica. Contudo, a MDE (microscopia e difracção electrónica) revela que os parâmetros a e b aumentam ligeiramente com a desidroxilação correspondendo tal ao relaxamento da distorção ditrigonal da folha tetraédrica da caulinite (Fig. 8).

Relativamente à folha octaédrica, a desidroxilação fá-la perder a estrutura laminar continua, passando para uma estrutura em fita ou cadeia de grupos AlO_4 .

A temperatura a que corresponde o máximo de desidroxilação varia com a ordem-desordem estrutural.

A velocidade de desidroxilação é directamente proporcional à superfície específica da caulinite, sendo tanto maior quanto maior for essa superfície.

A desidroxilação da caulinite é, normalmente, um processo homogéneo e, o mecanismo da desidroxilação coaduna-se com um processo de difusão em direcções $[100]$, $[010]$ e $[001]$.

A energia superficial da metacaulinite aumenta progressivamente com o aquecimento, bem como a sua reactividade química.

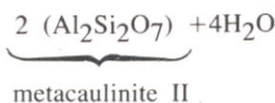
A energia de activação da desidroxilação está relacionada com a cristalinidade e a granulometria da caulinite, aumentando com estas.

Quanto à organização estrutural, podem considerar-se dois tipos de metacaulinite: metacaulinite I e metacaulinite II.

4.2.1. Metacaulinite I

A metacaulinite I preserva alguma ordem estrutural devido à retenção de alguns grupos OH.

Pampuch (1966) considera que na metacaulinite permanecem cerca de 1/8 de grupos OH até pouco antes da temperatura da 1.ª reacção exotérmica, altura em que a metacaulinite I se decomporia em Al_2O_3 e SiO_2 .



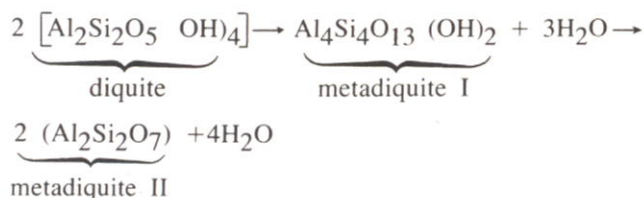
4.2.2. Metacaulinite II

A metacaulinite II corresponde à metafase $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ com desordem estrutural completa.

Na metadiquite I correspondente à diquite, há melhor evidência experimental da retenção de grupos OH depois da desidroxilação.

Ao contrário do que sucede normalmente na caulinite, a desidroxilação na diquite e também na nacrite é normalmente não homogénea.

A não homogeneidade da desidroxilação da diquite pode exprimir-se do modo seguinte, segundo Stoch (1964):



Do ponto de vista composicional a metadiquite I é semelhante a uma clorite aluminosa com folhas octaédricas completamente desidroxiladas a que corresponderia a composição $[\text{Al}_2\text{Si}_4 \text{ O}_{10}(\text{OH})_2, \text{Al}_2\text{O}_3]$ e $d_{001} = 14 \text{ \AA}$.

4.3. Superestrutura de 14 Å

Ao contrário da caulinite, haloisite e de algumas nacrites, a diquite e certas nacrites desenvolvem uma outra metafase que é uma superestrutura de transição (metafase de 14 Å) durante a desidroxilação.

Outros filossilicatos do tipo estrutural 1:1 pertencentes ao sub-grupo trioctaédrico da serpentina desenvolvem uma metafase similar. Tal metafase de 14 Å não proporciona difracções de ordem mais elevada, o que significa que a ordem estrutural ao longo da direcção [001] não é do tipo extensivo ou «long range order».

O maior ou menor desenvolvimento da metafase de 14 Å parece estar relacionado com a ordem-desordem estrutural, como sucede com a diquite (Fig. 9).

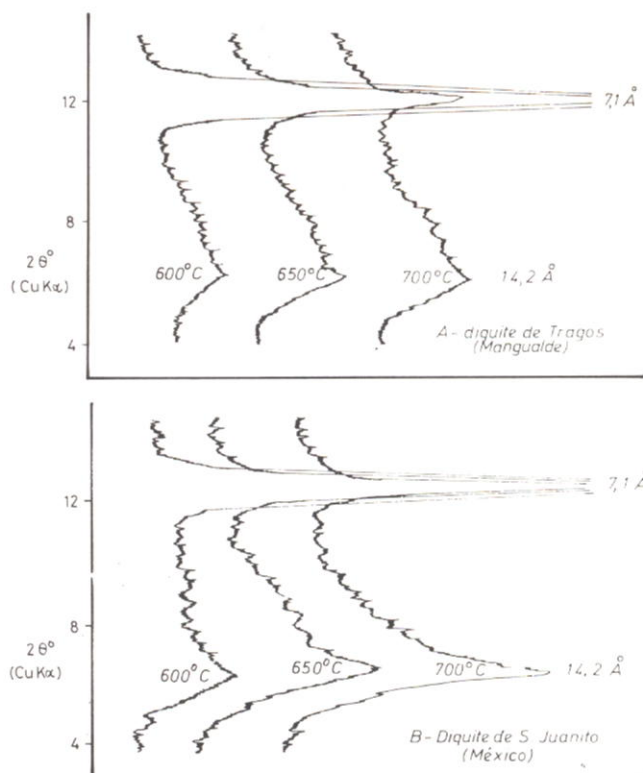


Fig. 9. Formação da superestrutura de 14 Å numa diquite com fraca ordem estrutural (A) e numa diquite com boa ordem estrutural (B).

Para explicar a não homogeneidade da desidroxilação da diquite, a especificidade do desenvolvimento da metafase de 14 Å e a influência da ordem-desordem

estrutural inicial no desenvolvimento da metafase de 14 Å, podemos admitir a existência de edifícios estruturais interestratificados em cuja construção participam algumas camadas estruturais do tipo caulinite e a diferença estrutural entre os politipos 2M (casos da diquite e da nacrite) e o politipo 1T (caso da caulinite).

4.4. Segregação de SiO_2 - Al_2O_3 e de SiO_2 criptocristalinas

Nicholson e Fulrath (1970) mediram o calor da reacção exotérmica da caulinite verificada a $\pm 980^\circ\text{C}$ e, o valor obtido 9 Kcal/mole corresponde ao calor de cristalização de SiO_2 , isto é, a passagem de SiO_2 amorfa a quartzo de alta temperatura. A SiO_2 amorfa é determinante para o efeito exotérmico já que a dissolução de SiO_2 amorfa com NaOH 0.5N após queima da caulinite a 850°C evita a formação daquele efeito.

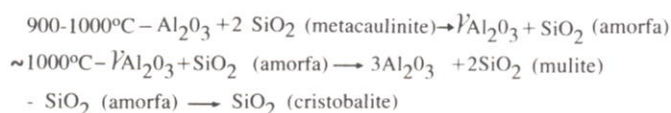
Compostos de SiO_2 - Al_2O_3 e de SiO_2 criptocristalinos começam a desenvolver-se e foram reconhecidos nos nossos estudos por DRX logo após o final da reacção de desidroxilação da caulinite ou de outros dos seus politipos para atingirem valores máximos cerca dos 900°C .

4.5. Espinela Al-Si ou $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

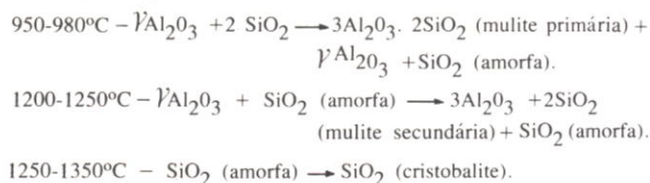
A natureza da metafase com estrutura cúbica, desenvolvida quando do primeiro efeito exotérmico da caulinite, é ainda controversa. Será espinela Al-Si, será pseudoespinela $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ ou será ainda uma combinação destas duas metafases? A maioria das investigações recentes apontam para a composição $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ estruturalmente defeituosa. Todavia, existem indicações de que a natureza desta metafase poderá depender das metafases precedentes, em particular da ordem estrutural residual da metacaulinite estreitamente relacionada com a retenção de grupos OH e da presença de determinadas espécies químicas tais como: Ti, Mg e Fe em substituição isomórfica na estrutura da caulinite mas que também podem existir em impurezas minerais associadas à caulinite tais como: anatase, rútilo, micas, goethite, etc.

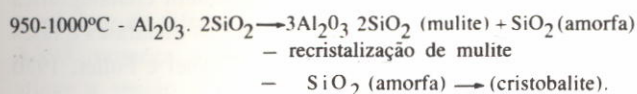
Convém, ainda que de forma sumária, expor as interpretações que na década de 50, marcante pelo importante trabalho experimental desenvolvido por diversos investigadores, alguns deles atribuíram ao referido efeito exotérmico utilizando: ATD, ATG, DRX e MET.

Richardson (1951)

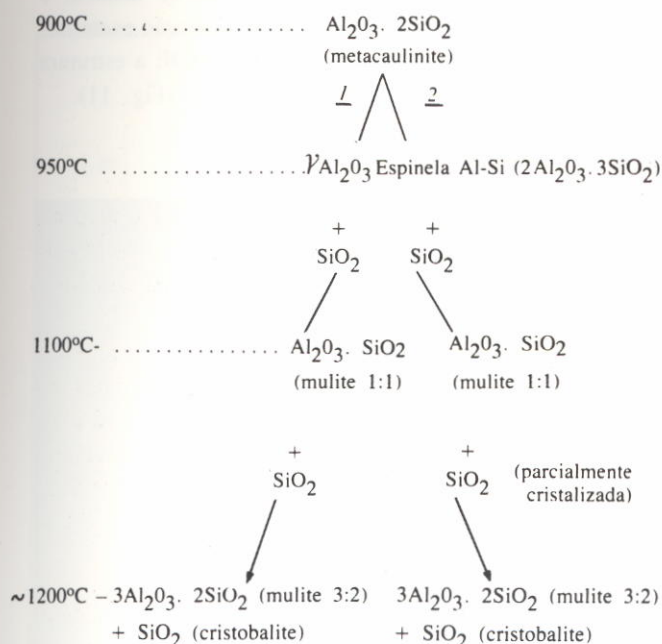


Glass (1954)





Brindley e Nakahira (1959)



1 — caso de caulinites com ordem estrutural fraca

2 — caso de caulinites com ordem estrutural boa.

A fig. 10 mostra nos perfis de DRX de 3 caulinites estudadas, diferindo no grau de perfeição cristalina, o desenvolvimento relativo da espinela Al-Si ou $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (S) e da mulite I (M).

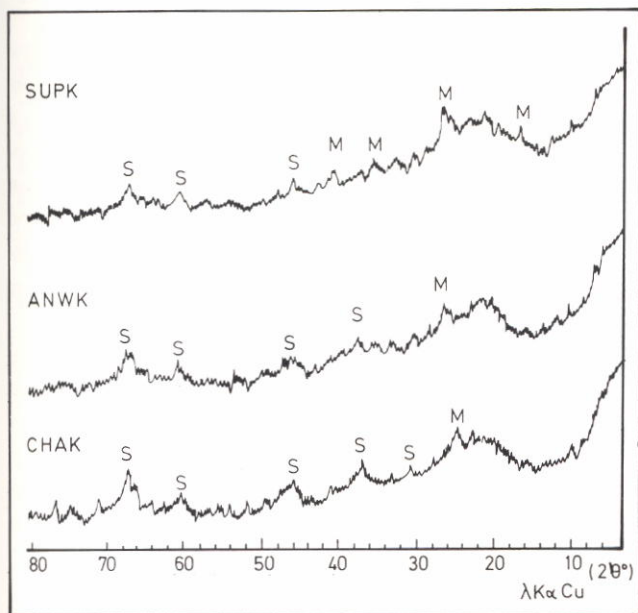


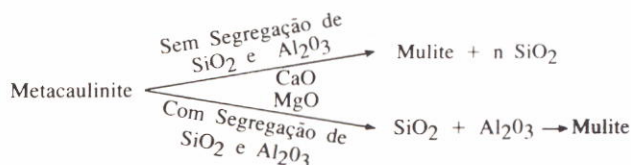
Fig. 10 — Relação entre perfeição cristalina ou ordem-desordem estrutural da caulinite e desenvolvimento das metafasas espinela Al-Si ou $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (S) e mulite I (M).

Na década de 70, outros trabalhos e interpretações inerentes, merecem referência por terem utilizado para além das técnicas analíticas referidas, outras tais como: EAIIV (espectrofotometria de absorção de infravermelhos), FRX (espectrofotometria de fluorescência de raios X) e MDE (microdifracção electrónica) e também por considerarem a influência de mineralizadores.

Num desses trabalhos, Lemaitre et al. (1976), utilizando mineralizadores e a difracção de raios X, demonstraram que a reacção exotérmica pode ter duas origens: nucleação de mulite ou cristalização de $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. Verificaram por exemplo que, o cálcio favorecia a formação de mulite enquanto que, o magnésio favorecia a formação de $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. Para aqueles autores, provavelmente, as quantidades relativas daquelas metafasas dependeriam essencialmente do grau de 0-D estrutural da caulinite.

Antes de Lemaitre et al. (1976) já outros autores, caso de Kupka (1974), salientaram a importância da 0-D estrutural da caulinite no desenvolvimento relativo de mulite e de $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. Assim, segundo Kupka, a 980°C a caulinite com boa cristalinidade proporcionava $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e mulite (predominante) enquanto que a caulinite com fraca cristalinidade originava $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (predominante) e mulite. Porém, depois daquela temperatura, na caulinite com fraca cristalinidade a mulite desenvolvia-se mais rapidamente do que na caulinite com boa cristalinidade.

Por conseguinte, de acordo com Lemaitre et al. (1976), poderiam considerar-se os dois mecanismos seguintes:



Trabalhos subsequentes de Bulens e Delmon (1977), utilizando mineralizadores e ATD e DRX e de Bulens et al. (1978) utilizando mineralizadores e medições do deslocamento da linha K_{α} Al por FRX, apoiam os resultados experimentais revelados por Lemaitre et al. (1976).

Já anteriormente, Percival et al. (1974) utilizando a EAIIV haviam afirmado que mulite e $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ coexistem quando caulinites com boa cristalinidade são queimadas a 950°C. Mas, estes resultados tais como os de Bulens et al. (1978) suscitam dúvidas quanto à diferenciação entre $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e espinela Al-Si em misturas com mulite mal cristalizada, questão levantada por Chakraborty e Ghosh (1978), uma vez que na mulite o Al está presente quer com coordenação 6 (Al^{VI}), quer com coordenação 4 (Al^{IV}). Os trabalhos realizados por estes últimos investigadores, utilizando extracções alcalinas da SiO_2 amorfa desenvolvida numa caulinite Indiana queimada a 980°C e estudando os resíduos por DRX, favorecem a formação da espinela Al-Si em detrimento de $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

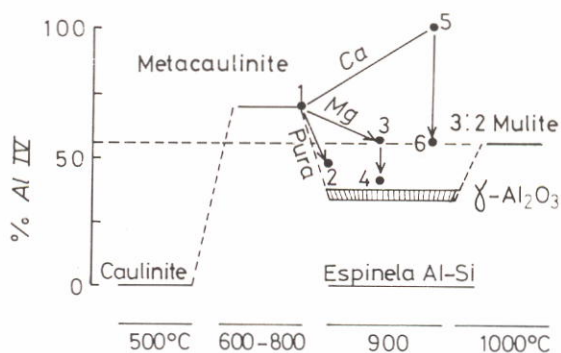
De facto, por FRX e segundo Percival et al. (1974) e Bulens et al. (1978), pode acompanhar-se a variação da coordenação de Al ao longo do processo térmico a que se submete a caulinite.

Assim:

- a caulinite não queimada contém Al^{VI}
- a metacaulinite contém Al^{VI} e Al^{IV}
- se houver segregação de Al_2O_3 com formação de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ defeituosa estruturalmente ($\text{Al}_{7,1} \square_{0,9}^{\text{IV}}$) IV ($\text{Al}_{14,2} \square_{1,8}^{\text{IV}}$) $\text{VI}_{0,32}$, ela contém Al^{VI} (66,7%) e Al^{IV} (33,3%).
- se não houver segregação de Al_2O_3 , mas formação directa de mulite, esta teria Al^{IV} e Al^{VI} em proporções diferentes conforme:

mulite 3:2 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) — Al^{IV} (55,5%)
mulite 2:1 ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) — Al^{IV} (58,3%)

- se não houver segregação de Al_2O_3 , mas formação duma espinela Al-Si, esta teria só Al^{VI} , podendo a sua fórmula ser expressa do modo seguinte:



O ângulo 2θ da linha K_α Al para Al^{IV} é menor do que o ângulo 2θ para a linha correspondente a Al^{VI} .

$$\left. \begin{array}{l} \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (padrão) para } \text{Al}^{\text{VI}} \\ \text{feldspato - K (padrão) para } \text{Al}^{\text{IV}} \end{array} \right\} 2\theta = 0,050$$

Tubo de Cr: 51Kv e 53 mA: $1/8^\circ 2\theta$ /min.: cristal analisador KAP.

No entanto, os dados experimentais resultantes da aplicação de FRX e EAIV apontam para a improbabilidade de formação da espinela Al-Si. Tratamentos térmicos acompanhados de estudos por DRX, microscopia electrónica de transmissão (MET) e MDE quando estas duas últimas técnicas se aplicam a cristais isolados de caulinite, mostram que a formação das metafasas (caso da

espinela Al-Si e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) parece ser topotática já que se observam relações de orientação e ordem cristalográfica entre os cristais de base e os cristais das metafasas e fases desenvolvidas (Tsuzuki, 1961; McConnel e Follet, 1970 e Tsuzuki e Nagasawa, 1969).

A temperatura que antecede um pouco a reacção exotérmica, as partículas de metacaulinite aparecem cobertas por numerosas pontuações que se mantêm e aumentam em número à temperatura da reacção exotérmica em que começa a ser detectada por MDE a estrutura cúbica duma espinela ou pseudo-espinela (Fig. 11).

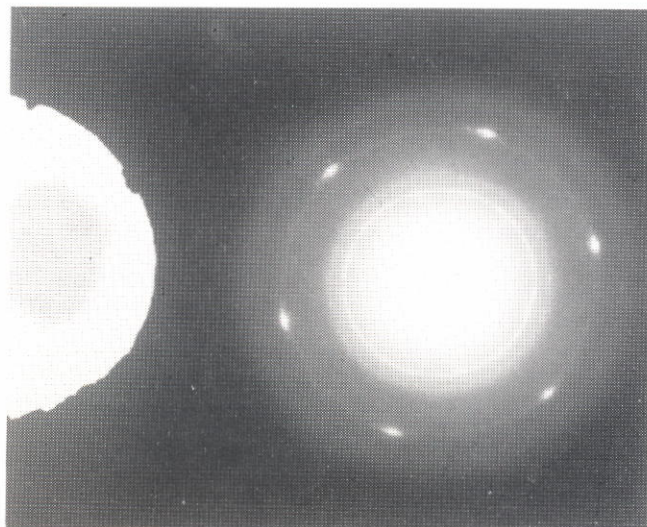


Fig. 11 — Microfotografia electrónica dum cristal isolado da caulinite de Andorinha aquecido a 980°C e do respectivo modelo de difracção.

4.6. Mulite I

A metafase mulite I ou mulite primária é detectada por DRX a cerca de 950°C e desenvolve-se à medida que a temperatura cresce até $1\,100^\circ\text{C}$, aproximadamente.

Já Wahl (1959) considerava este tipo de mulite, formado quando a caulinite era queimada a 975°C e que, era caracterizado por cristais lamelares muito pequenos ($0,05\text{-}0,2\mu\text{m}$) que ao microscópio apareciam zonados devido à sua não homogeneidade química. A tais cristais corresponderia, provavelmente, uma composição próxima de $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, isto é, tratar-se-ia de mulite 3:2.

As linhas de difracção de raios x proporcionadas pela mulite I aparecem inicialmente muito difusas mas tornam-se cada vez mais definidas à medida que a temperatura sobe e se aproxima de $1\,100^\circ\text{C}$.

5. FASES ESTÁVEIS DA CAULINITE

5.1. Mulite II

A mulite II ou mulite secundária é de facto uma fase estável. Desenvolve-se a partir da mulite I e é caracterizada por cristais maiores de hábito prismático, mais homogêneos do ponto de vista químico talvez com

composição próxima de $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, isto é, corresponde a mulite 2:1. As linhas de difracção são bem definidas e o máximo de difracção a que corresponde o espaçamento $3.39\text{\AA}$ começa a subdividir-se quando a temperatura atinge a região 1 100-1 200° C.

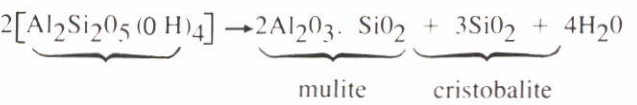
A 2.ª reacção exotérmica evidenciada nos registos de ATD entre 1 100-1 200° C, para alguns autores (Brindley e Nakahira, 1959) é atribuída à conversão da espinela

desenvolvimento é nitidamente mais rápida nas caulinites menos ordenadas do que nas caulinites mais ordenadas.

A cristobalite resulta da organização cristalina da sílica exsudada ou segregada durante o desenvolvimento da mulite.

A cristalização da cristobalite a partir duma fase vítrea, na opinião de muitos investigadores, é responsável pela 3.ª reacção exotérmica evidenciada nos registos de ATD entre 1 200-1 350° C.

A expressão química global, que mostra a formação das fases estáveis resultantes do aquecimento da caulinite, pode representar-se do modo seguinte:



6. INTERCALAÇÃO DE CERTOS AGENTES INTERCALANTES NA ESTRUTURA DA CAULINITE, FACILITANDO A INTRODUÇÃO DE MINERALIZADORES NOS ESPAÇOS ENTRE CAMADAS ESTRUTURAIS

6.1. Efeito da 0-D estrutural da caulinite na sua capacidade de intercalação

As caulinites caracterizam-se por poderem apresentar capacidades de intercalação variável. Existem caulinites que intercalam parcialmente por mais que perde a acção da intercalação.

A capacidade de intercalação da caulinite relaciona-se essencialmente com a respectiva organização estrutural.

Apontam-se a seguir os factores principais que afectam a capacidade de intercalação da caulinite.

- Em geral, a caulinite de caulinos residuais, por conter menos defeitos estruturais, intercala melhor que a caulinite de caulinos sedimentares ou de outras argilas caulínicas.
- A caulinite cujos cristais têm menor dimensão média, intercala mais dificilmente que a caulinite cujos cristais possuem maior dimensão média. Tal é devido ao facto dos cristais maiores conterem defeitos estruturais em menor número ou de menor importância.
- Defeitos estruturais tais como: substituição atómica isomórfica e deslocamento aleatório das lacunas octaédricas, por alterarem a carga eléctrica global dos cristais e a distribuição espacial da mesma carga eléctrica, modificam a energia de ligação entre camadas estruturais e por conseguinte podem influenciar a capacidade de intercalação da caulinite.
- Modificações da coerência ao longo do eixo dos c em cristais de caulinite devido a interestratificações de camadas estruturais diferentes das normais, desempenham um papel importante na inibição da intercalação.

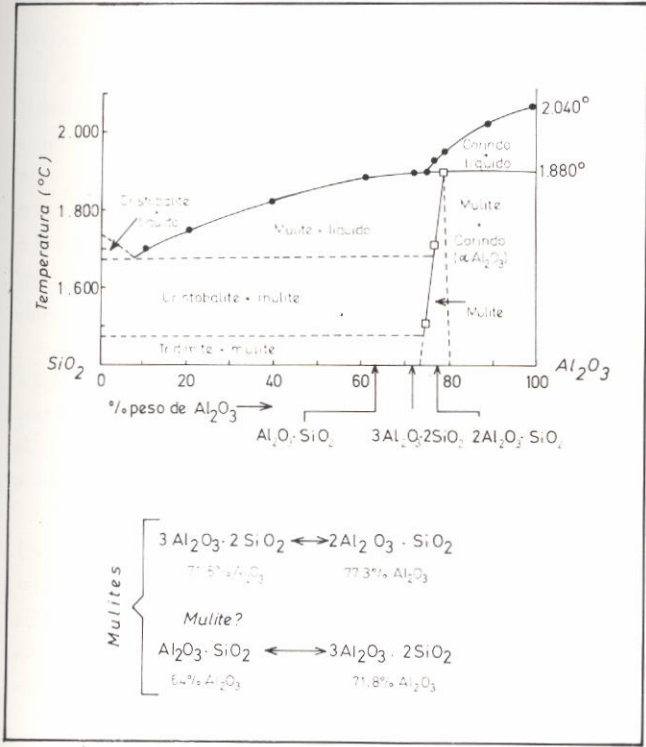


Fig. 12 — Diagrama de equilíbrio para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Al-Si ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$) em mulite e para outros autores (Glass, 1954 e Bidet e Jouenne, 1958) corresponde à formação de mulite secundária.

Trabalhos experimentais, tendo por base caulinites com diferente 0-D estrutural, mostram que a velocidade de desenvolvimento de mulite II é mais rápida nas caulinites menos ordenadas do que nas caulinites mais ordenadas. Também, as caulinites menos ordenadas para temperaturas equivalentes, por exemplo 1 400° C, desenvolvem não maiores teores mas cristais de Mulite II de dimensões mais elevadas do que as caulinites mais ordenadas.

A região de vitrificação é mais ampla nas caulinites menos ordenadas. Nestas, a segregação de Al_2O_3 e SiO_2 é maior para temperaturas mais baixas e em relações tais que a mulite I ou não se forma ou forma-se deficientemente. Deste modo, a mulite II, por assim dizer não se forma à custa de mulite I como sucede nas caulinites mais ordenadas (quadro VII e quadro VIII).

5.2. Cristobalite

A formação da cristobalite começa a reconhecer-se por DRX cerca de 1 200° C e a velocidade do seu

A intercalação parcial evidenciada por certas caulinites reflecte a distribuição não homogênea dos defeitos estruturais condicionantes da intercalação no universo dos cristais constituintes dum espécime.

6.2. Importância do agente intercalante

A expansão da estrutura da caulinite por intercalação tem sido conseguida com vários agentes intercalantes, inorgânicos e orgânicos, tais como: acetato de potássio, acetato de amónio, ureia, formamida, dimetilformamida, dimetilsulfóxido e hidrazina. Estes agentes tanto funcionam como receptores de protões (DMSO e KOAC) ou simultaneamente como receptores e dadores de protões (FO e HYD).

Os mecanismos da intercalação envolvem a formação de ligações hidrogénio entre grupos tais como: NH_2 , CO e COO e átomos de O exteriores da folha tetraédrica ou grupos OH exteriores da folha octaédrica.

Dos agentes intercalantes, o hidrato de hidrazina: $\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (HYD) é um dos mais eficientes. Permite o estabelecimento de ligações quer com os átomos de H dos grupos OH exteriores da folha octaédrica quer com os átomos de O exteriores da folha tetraédrica. A intercalação do hidrato de hidrazina expande o espaçamento $d_{001} = 7,15 \text{ \AA}$ da caulinite para $d_{001} = 10,4 \text{ \AA}$.

O grau de intercalação da caulinite pela hidrazina é estimado pelo índice

$$GI = \frac{I_{10,4 \text{ \AA}}}{I_{10,4 \text{ \AA}} + I_{7,15 \text{ \AA}}}$$

onde $I_{10,4 \text{ \AA}}$ representa a área do máximo de difracção a que corresponde o espaçamento reticular $10,4 \text{ \AA}$ e $I_{7,15 \text{ \AA}}$ representa a área do máximo de difracção a que corresponde o espaçamento reticular $7,15 \text{ \AA}$.

A polarizabilidade e o momento dipolar das moléculas do agente intercalante influenciam o grau de intercalação mas estas variáveis bem como a velocidade de

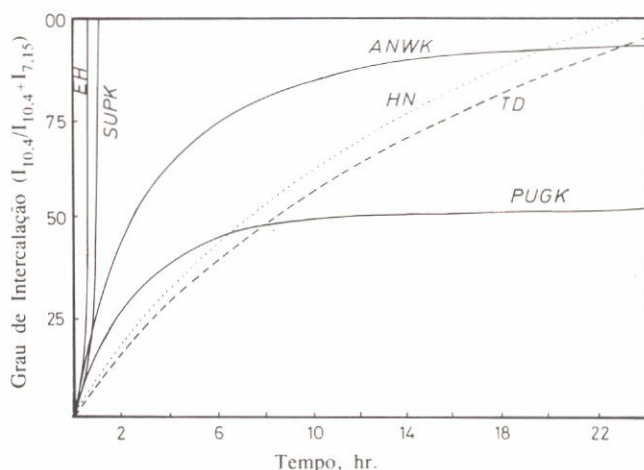


Fig. 13 — Capacidade de intercalação de caulinites: efeito da O-D estrutural. EH-Halosite Eureka; ANWK caulinite branca de Andorinha; PUGK-caulinite Pugu-D; HN-nacrinite de Hirvaara; TD-Diquite de Tragos.

penetração do agente intercalante são dependentes das características estruturais das caulinites e dos politipos do sub-grupo da caulinite (fig. 13).

7. EFEITO DE MINERALIZADORES INTERCALADOS OU NÃO NO DESENVOLVIMENTO DAS METAFASES E FASES DE ALTA TEMPERATURA DA CAULINITE

7.1. Materiais e métodos

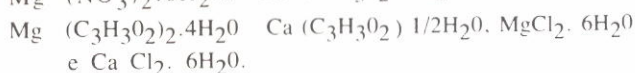
Para a realização dos estudos experimentais seleccionaram-se duas caulinites residuais com boa ordem estrutural ou cristalinidade (caulinite de St. Austell — Inglaterra e caulinite de Fonte Branca — Alvarães, Viana do Castelo), duas caulinites sedimentares com fraca ordem estrutural (caulinite Pugu D — Tanzania e caulinite Chasqueira — Alvarães, Viana do Castelo) e uma caulinite sedimentar do tipo «semi-flint clay» com mediana ordem estrutural (caulinite de Andorinha, Cantanhede).

Destas caulinites, só os separados granulométricos com d.e.e. $< 1 \mu\text{m}$, por serem mais isentos de impurezas, e cujas análises químicas obtidas por fluorescência de raios x (FRX) constam do quadro II, foram queimados e intercalados e queimados.

A distribuição dimensional do grão nos separados $< 1 \mu\text{m}$ varia de caulinite para caulinite conforme mostram os histogramas da fig. 3. A dimensão do grão foi estimada com base em medições efectuadas em 100 cristais individuais por espécime, sobre fotografias de microscópio electrónico.

A ordem-desordem estrutural das caulinites foi avaliada através do índice de cristalinidade de Hinckley (IHC).

Utilizaram-se como mineralizadores os sais seguintes:



O teor em mineralizador, 10% em todos os casos, é expresso em percentagem molar de nitrato, acetato ou cloreto adicionado, considerando que a fórmula química da caulinite ideal corresponde o peso molecular 258.

A caulinite (1,5 gramas) e o mineralizador a ela adicionado são moídos e misturados num almofariz de ágata. À mistura mecanicamente homogeneizada, transferida para um cadinho de alumina, é adicionado o agente intercalante (hidrato de hidrazina) em quantidade (5cm^3) que excede um pouco a necessária para se obter uma intercalação completa. A suspensão formada é aquecida a 80°C num banho de areia termostatzado durante 5 minutos, retirada e submetida a dispersão ultrassónica durante 3 minutos e novamente aquecida a 80°C no banho de areia até à secura total. O tratamento global demora cerca de 30 minutos. As moléculas do agente mineralizador, em certa medida ficam apreendidas nos espaços inter-camadas estruturais. Se a mineralização não acompanhar a intercalação, naturalmente que o mineralizador fica adsorvido exclusivamente nas superfícies exteriores dos cristais de caulinite.

Quadro VII

	SUPK d.e.e. ≤ 1µm ICH = 1,04		SUPK d.e.e. ≤ 1µm ICH = 1,04 HYD + Mg (NO ₃) ₂ .6H ₂ O(10%) Gi = 100%		SUPK d.e.e. ≤ 1µm ICH = 1,04 Mg (NO ₃) ₂ 20 (10%)	
Metafases e Fases de Alta Temp. Temperaturas (°C)	SiO ₂ .Al ₂ O ₃ amorfa ou criptocris- talina	Mulite I	SiO ₂ .Al ₂ O ₃ amorfa ou criptocris- talina	Mulite I	SiO ₂ .Al ₂ O ₃ amorfa ou criptocris- talina	Mulite I
600	início ↓ máximo ↓ enriquecimento relativo em SiO ₂ amorfa ou criptocristalina	3% + espi- nela 7% + espi- nela 10% 15%	início	5% + espi- nela 10% + espi- nela 15% Cristobalite 5% 15% 50% 80% 90% 95% 100%	início	5% + espi- nela 10% + espi- nela 15% Cristobalite Mulite II 5% 40% 60% 80% 90% 100%
650			↓		↓	
700			↓		↓	
800			↓		↓	
900			↓		↓	
950			↓		↓	
1000			↓		↓	
1050			↓		↓	
1100			↓		↓	
1200			↓		↓	
1250			↓		↓	
1300			↓		↓	
1400			↓		↓	

O grau e a velocidade de intercalação podem ser apreciados por DRX, depois de espalhar um pouco da suspensão concentrada (pasta) sobre uma lâmina de vidro (1/2 lâmina, habitualmente usada em montagens para estudos petrográficos ao microscópio polarizante) e exposta à radiação K_α Cu num difractómetro de raios X.

Nas caulinites com fraca a média ordem ou perfeição estrutural a intercalação é parcial.

Na avaliação do grau de intercalação (GI) utilizou-se o índice $GI = \frac{110,4\text{\AA}}{110,4\text{\AA} + 17,15\text{\AA}}$. A intercalação do agente intercalante entre camadas estruturais da caulinite expande a respectiva estrutura ao longo do eixo c. Por exemplo, quando o intercalante é a mistura NH₂.NH₂.H₂O + Mg (NO₃), o espaçamento d₍₀₀₁₎= 7,15Å da caulinite expande para d₍₀₀₁₎= 10,6Å isto

QUADRO III

	PUDK d.e.e. < 1µm ICH = 0		PUDK d.e.e. < 1µm ICH = 0 HyD+Mg(N03) 2. 6H20 (10%) Gi = 45%		PUDK d.e.e. < 1µm ICH = 0 Mg (N03) 2. 6H20 (10%)	
Metafases e Fases de Alta Temp. Temperaturas (°C)	Si02,Al203 amorfa ou criptocristalina	Mulite I	Si02,Al203 amorfa ou criptocristalina	Mulite I	Si02,Al203 amorfa ou criptocristalina	Mulite I
600			início		início	
650	início		↓		↓	
700						
800			máximo		máximo	
900			↓		↓	
950			enriquecimento relativo em Si02 amorfa ou criptocristalina		enriquecimento relativo em Si02 amorfa ou criptocristalina	
1000				5% + espinela		5% + espinela
1050		4%+espinela		7% + espinela		8% + espinela
				10%+espinela		
			Cristobalite	Mu,ite II	Cristobalite	MuliteII
1100	enriquecimento relativo em Si02 "amorfa" ou criptocristalina	8%+espinela	5%	40%	5%	25%
	Cristobalite	Mulite II				
1200	5%	50%	50%	80%	40%	60%
1250	60%	70%	75%	90%	70%	80%
1300	80%	85%	90%	100%	90%	95%
1400	100%	100%	100%	100%	100%	100%
Quadro VIII — Metafases e fases estáveis de alta temperatura desenvolvidas durante a queima da caulinite PUGU D-Tanzânia (PUDK).						

quando o hidrato de hidrazina só por si proporciona expansão para $d_{(001)} = 10.4\text{\AA}$.

Todos os espécimes de caulinite: não intercalados, intercalados e mineralizados e só mineralizados, foram queimados às temperaturas seguintes: 600, 650, 700, 800, 950, 1 000, 1 050, 1 100, 1 200, 1 250, 1 300 e 1 400° C e mantidos a estas temperaturas durante 1 hora.

O quadro VII evidencia a qualificação e a quantificação das metafases e fases de alta temperatura desenvolvidas por uma das caulinites (SUPK) com boa ordem

estrutural, não intercalada, intercalada e mineralizada com $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e só mineralizada com o mesmo sal.

Para a quantificação da cristobalite e da mulite utilizaram-se relações entre as áreas das difracções a que correspondem os espaçamentos característicos respectivos, $d = 4.15\text{\AA}$ e $d = 3.39\text{\AA}$, considerando que a 1 400°C estão desenvolvidos os teores máximos possíveis de ambas as fases cristalinas e que às áreas daquelas difracções corresponde o valor 100%.

As figuras 14 e 15 põem em evidência o comportamento da mesma caulinite (SUPK) quando os mineralizadores utilizados são: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

7.2. Resultados experimentais

Logo após a desidroxilação, isto é, cerca de 650°C , a caulinite SUPK não intercalada transforma-se em meta-caulinite I caracterizada por uma estrutura vítrea mas que preserva ainda certa ordem estrutural e que se vai modificando continuamente com a segregação e arranjo de tetraedros AlO_4 e SiO_4 . As características próprias dum «vidro» silico-aluminoso com organização cristalina progressiva são observáveis pelo desenvolvimento duma banda de difracção situada entre 16° (2θ) e 32° (2θ) cuja intensidade acima do «background» aumenta quando a temperatura cresce até 900°C para decrescer em seguida até 1200°C . A reorganização estrutural desse «vidro» manifesta-se ainda pelo aparecimento das primeiras fases cristalinas metaestáveis (espinela $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ ou espinela Al-Si e mulite I) entre 900°C - 950°C . O máximo de intensidade daquela banda de difracção desloca-se de 23° (2θ) a 900°C para 21° (2θ) a 1200°C posição esta em que surge o máximo de difracção característico da cristobalite, verificando-se ainda simultaneamente a recristalização de mulite I com formação da fase estável mulite II.

O deslocamento do máximo da banda de difracção deve-se muito provavelmente ao enriquecimento relativo em SiO_2 «amorfa» ou criptocristalina como resultado da formação de espinela $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ ou espinela Al-Si e da formação de mulite I que se admite ser mais rica em Al_2O_3 de que em SiO_2 .

A recristalização de mulite I é reconhecida pelo estreitamento rápido do máximo de difracção característico respectivo a que corresponde $d = 3,39 \text{ \AA}$.

A eficácia do mineralizador fixado simultaneamente nas superfícies externas e internas dos cristais de caulinite é manifesta. O mineralizador permite então o desenvolvimento antecipado das metafasas e fases de alta temperatura.

O efeito da ordem-desordem estrutural da caulinite com que directamente se relaciona a distribuição do grão é evidente nos resultados experimentais constantes do quadro VIII onde se regista o comportamento térmico da caulinite PUDK caracterizada por fraca cristalinidade, não intercalada, intercalada e mineralizada e só mineralizada. Tal comportamento é muito semelhante ao da caulinite SUPK havendo algumas particularidades merecedoras de registo. É o caso de as fases metaestáveis (espinelas $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ ou Al-Si e mulite I) terem menor e mais tardio desenvolvimento. Por outro lado, o desenvolvimento das fases estáveis (cristobalite e mulite II) é mais rápido e aparentemente mais eficiente.

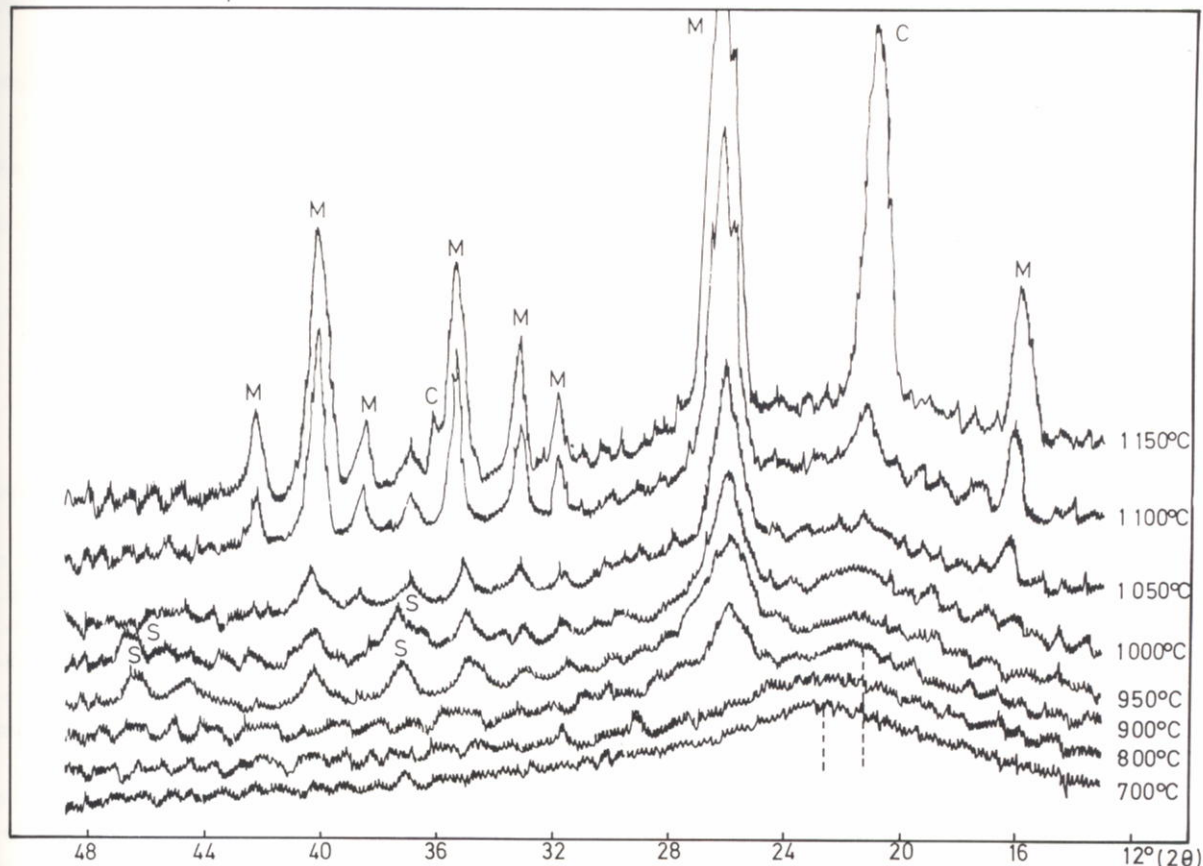


Fig. 14 — Desenvolvimento das metafasas e fases de alta temperatura numa caulinite bem ordenada estruturalmente (SUPK), misturada mas não intercalada com $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10%).

$\lambda \text{ K}\alpha \text{ Cu}$
($1,5418 \text{ \AA}$)

A caulinite ANWK que possui cristalinidade intermédia proporciona comportamento térmico também com características intermédias.

Deve referir-se que não se detectam diferenças sensíveis entre a acção do mineralizador quando ele se encontra sob a forma de nitrato, acetato ou cloreto.

Verifica-se, no entanto, confirmando os resultados experimentais encontrados por outros investigadores, que o Mg facilita a formação das fases metaestáveis IAl_2O_3 ou espinela Al-Si enquanto que o Ca promove a formação directa de mulite I.

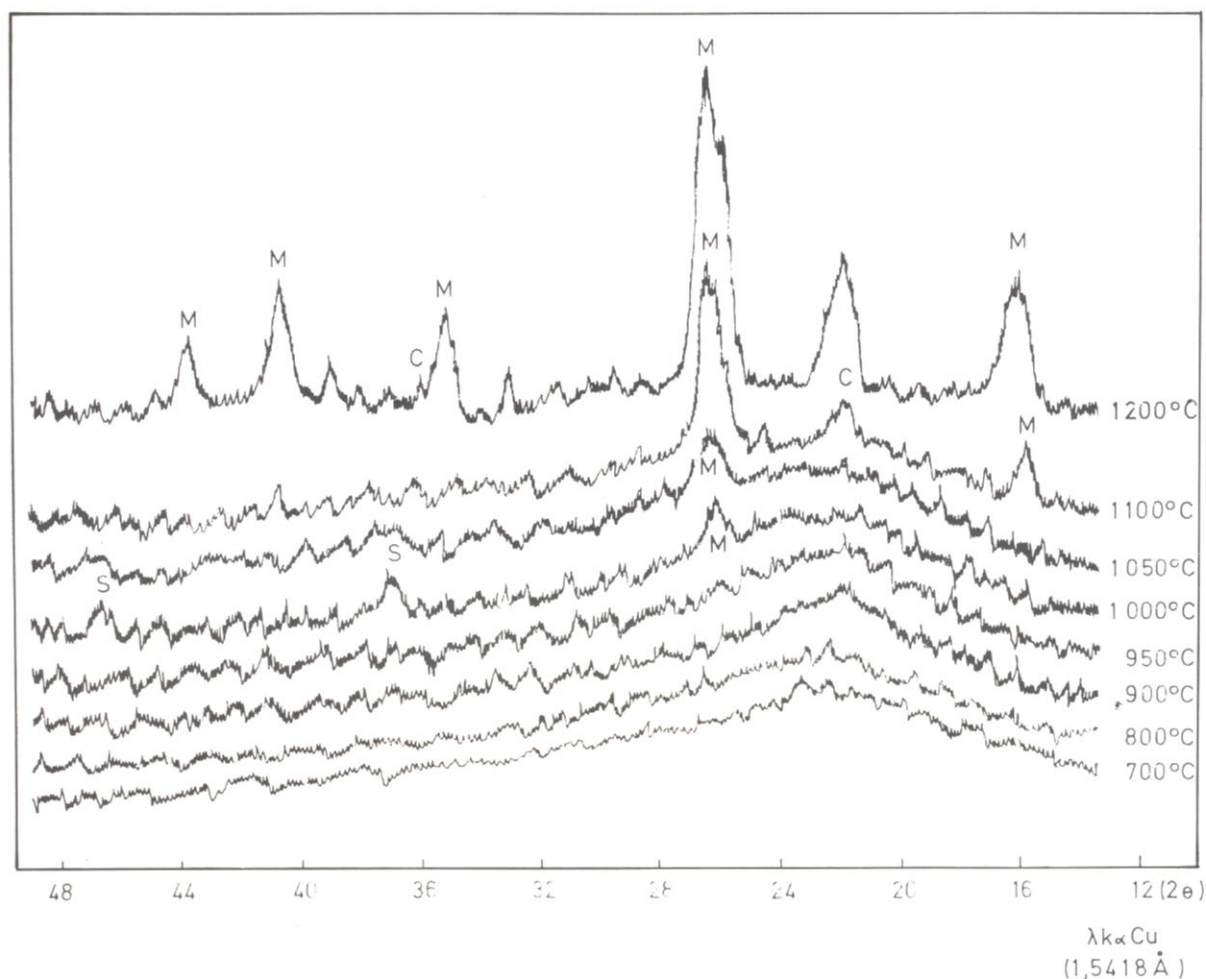


Fig. 15 — Desenvolvimento das metafases e fases de alta temperatura numa caulinite bem ordenada estruturalmente (SUPK), misturada mas não intercalada com Ca $(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (10%).

CONCLUSÕES

O mineralizador fixado simultâneamente nas superfícies internas e externas dos cristais de caulinite permite a antecipação da nucleação e o crescimento das metafases e fases estáveis de alta temperatura, independentemente do tipo e grau de ordem-desordem estrutural da caulinite. Todavia como nas caulinites com melhor perfeição cristalina a intercalação é completa ou quase completa possibilitando uma maior acessibilidade à fixação do catião mineralizador nas superfícies internas; o efeito do mineralizador é mais eficiente.

O mineralizador pode permitir a antecipação, em

cerca de 100°C, da formação de quantidades equivalentes das fases estáveis, mulite II e cristobalite.

A ordem-desordem estrutural ou melhor a natureza e grau dos defeitos cristalquímicos, como seria previsível, reflecte-se no comportamento térmico das caulinites. Assim, nas caulinites com fraca cristalinidade as metafases desenvolvem-se menos nitidamente e, as fases estáveis conquanto se formem mais tardiamente apresentam desenvolvimento mais rápido.

Tal poderá relacionar-se com a granulometria média mais fina, maior superfície específica e defeitos cristalquímicos mais marcantes (particularmente substituições atómicas isomórficas) que no conjunto contribuem para uma vitrificação e sinterização mais rápida.

BIBLIOGRAFIA

- Aggarwal, P.S. et al. (1977) — Effect of mineralisers on the mullite formation in Kaolin clays. *Glass and Ceramic Bull.* 24 (2), 36.
- Bailey, S.W. (1963) — Polymorphism of the Kaolin minerals. *Amer Mineral.* 48, 1196.
- Bidet, J. P. e Jouenne, C. A. (1958) — Contribution à l'étude des réactions de la Kaolinite sous l'effet de la température. *Bull. Soc. Franc. Céram.* 39, 43.
- Brindley, G. W. (1976) — Thermal transformations of clays and layer silicates. *Proc. Intern. Clay Conf.*, Wilmette, 110.
- Brindley, G. W. e Nakahira, M. (1959) — The Kaolin-mullite reaction series: I, II, III. *Journ. Amer. Ceram. Soc.*, 42, 311.
- Brindley, G. W. e Wan, H. (1978) — The 14 A phase developed in heated dickites. *Clay Minerals*, 13, 17.
- Bulens, M. et al. (1978) — Spectroscopic investigations of the Kaolinite-mullite reaction sequence. *Journ. Amer. Ceram. Soc.* 61 (1-2), 81.
- Chakraborty, A. K. e Ghosh, D. K. (1978) — Interpretation of the Kaolinite-mullite reaction sequence from infrared absorption spectra. *Journ. Amer. Ceram. Soc.*, 61, 90.
- Chaudhuri, S. P. (1969) — X-ray study of induced mullitization of clay. *Trans. Indian. Ceram. Soc.*, 28, 24.
- Comeforo, J. E. et al. (1948) — Mullitization of Kaolinite. *Journ. Amer. Ceram. Soc.* 31, 254.
- Comer, J. J. (1961) — New electron-optical data on the kaolinite-mullite transformation. *Journ. Amer. Ceram. Soc.* 44, 561.
- Gastuche, M. C. et al. (1963) — Study of intermediate stages in the kaolin-metakaolin transformation. *Clay Min. Bull.* 5 (29), 227.
- Glass, H. D. (1954) — High-temperature phases from Kaolin and halloysite. *Amer. Miner.*, 39, 193.
- Gomes, C. S. F. (1979) — Characterization of structural defects in kaolinite minerals. Ph. D. Thesis, Univ. of Leeds.
- Gomes, C. S. F. e Worrall, E. (1979) — Nacrite developing a 14 A phase during dehydroxylation. *Proc. Brit. Ceram. Society*, n. 28.
- Kromer, van H. e Schuller, K. H. (1975) — Primärer und sekundärer mulite: versuch einer abrenzung. *Keramische Zeitschrift*, 27 (12), 625.
- Kupka, F. (1974) — Some new results on the thermal decomposition of kaolinite with different degree of ordering. *Acta Univ. Carolinae, Geologica*, 1, 1.
- Kupka, F. (1974) — Thermal decomposition of Kaolinite with TiO_2 e V_2O_5 admixtures. *Acta Univ. Carolinae, Geologica*, 1, 25.
- Lemaitre, J. et al. (1976) — Influence of mineralizers on the 950°C exothermic reaction of metakaolinite. *Proc. Intern. Clay Conf.*, Wilmette, 539.
- Leonard, A. J. (1977) — Structural analysis of the transition phases in the Kaolinite-mullite thermal sequence. *Journ. Amer. Ceram. Soc.*, 60, (1-2), 37.
- Lundin, S. T. (1955) — Electron optical and x-ray studies on formation of porcelain: formation and microstructure of the mullite phases. *Geol. Foern. Stockholm Foerk.* 77, 404.
- Lundin, S. T. (1958) — Formation of mullite. *Geol. Fören. Förh.* 80, 458.
- Mackenzie, K. J. D. (1969) — Infrared frequency shift method for the determination of the high-temperature phases of aluminosilicate minerals. *Jour. Appl. Chem.* 19, 65.
- McConnell, J. D. C. e Follet, G. (1970) — Electron optical study of the thermal decomposition of kaolinites. *Clay Minerals*, 8, 279.
- Murray, H. H. e Lyons, S. C. (1960) — Further correlation of kaolinite crystallinity with chemical and physical properties: *Clays and Clay Min.* 8, 11.
- Nicholson, P. S. e Fulrath, R. M. (1970) — Differential thermal calorimetric determination of the thermodynamic properties of kaolinite. *Journ. Amer. Ceram. Soc.*, 53, (5), 237.
- Pampuch, R. (1966) — Infrared study of the thermal transformation of kaolinite and the structure of metakaolin. *Pol. Akad. Nauk Oddzial Krakowie Kom. Nauk Mineral.* 6, 53.
- Percival, H. J. et al. (1974) — Interpretation of the kaolinite - mullite reaction sequence from infrared absorption spectra. *Journ. Amer. Ceram. Soc.*, 57, 57.
- Prabhkaram, P. (1968) — Exchangeable cations and the high temperature reactions of kaolinite. *Trans. Brit Ceram. Soc.*, 67, 105.
- Richardson, H. M. (1951) — Phase changes which occur on heating Kaolin clays. *Min. Soc., London*, monograph chap 3.
- Roy, R. et al. (1955) — New data on thermal decomposition of kaolinite and halloysite. *Journ. Amer. Ceram. Soc.* 38 (6), 198.
- Rue J. W. e Ott, W. R. (1974) — Scanning electron microscopic interpretation of the thermal analysis of kaolinite. *Journ. Thermal Analysis*, 6, 513.
- Stoch, L. (1964) — Thermal dehydroxylation of minerals of the Kaolinite group. *Bull. Acad. Polon. Sci. Sér. Sci. Geol. Geor.* 17, 173.
- Tsuzuki, Y. (1961) — Mechanism of the 980°C exotherm of kaolin minerals. *The Journ. of Earth Sciences, Nagoya Univ.* 9, 305.
- Tsuzuki, Y. e Nagasawa, K. (1969) — A transitional stage of the 980°C exotherm of kaolin minerals. *Clay Science*, 3, (5), 87.
- Wahl, F. M. (1962) — Effect of impurities on kaolinite transformations as examined by high-temperature x-ray diffraction. *Advances in X-ray Analysis*, Vol. 5, Donver, Golo, 264.
- Wahl, F. M. e Grim, R. E. (1964) — High temperature D.T.A. and x-ray diffraction studies of reactions. *Clays and Clay Min.* 12, 69.
- Weiss, A. et al. (1970) — The Al-Si spinel phase from kaolinite. *Proc. Intern. Clay Conf. Tokyo*, 2, 34.

Manuscrito depositado em Julho de 1985